



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012151717/02, 03.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2012

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2250271 C1, 20.04.2005. RU 2295582 C1, 20.03.2007. RU 2215053 C1, 27.10.2003. CN 1126766 A, 17.07.1996. SI 9800280 A, 28.02.1999. US 3704114 A, 28.11.1972

Адрес для переписки:

620144, г.Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30,  
УГГУ, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Саввинова Алена Анатольевна (RU),  
Надольский Александр Львович (RU),  
Красиков Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Министерство образования и науки  
Российской Федерации Федеральное  
государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования "Уральский государственный  
горный университет" (RU)

**(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке титансодержащего шлака на титано-алюминиевый сплав. Способ включает приготовление шихты смешением титансодержащего шлака с алюминием и кальцийсодержащим материалом, в качестве которого используют фторид кальция и кальций, или фторид кальция и оксид кальция, или фторид кальция и смесь кальция и оксида кальция, при

поддержании в шихте соотношения диоксид титана:порошок алюминия:кальций и/или оксид кальция:фторид кальция по массе 1:(0,58-1,62):(0,28-1,1):(0,09-0,32), восстановительную плавку шихты при температуре 1450-1750°C и отделение сплава от шлака. Изобретение позволяет повысить качество сплава и извлечение титана в сплав, а также улучшить процесс разделения сплава от шлака. 2 з.п. ф-лы, 2 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 522 876** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

*C22B* 7/04 (2006.01)

*C22C* 35/00 (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012151717/02, 03.12.2012

(24) Effective date for property rights:  
03.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: 03.12.2012

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

620144, g.Ekaterinburg, ul. Kujbysheva, 30, UGGU,  
patentnyj otdel

(72) Inventor(s):

Savvinova Alena Anatol'evna (RU),  
Nadol'skij Aleksandr L'vovich (RU),  
Krasikov Sergej Anatol'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Ministerstvo obrazovanija i nauki Rossijskoj  
Federatsii Federal'noe gosudarstvennoe  
bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Ural'skij gosudarstvennyj gornyj universitet"  
(RU)

## (54) TITANIUM SLAG PROCESSING

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: this process comprises preparation of the charge by mixing the titanium-bearing slag with aluminium and calcium-bearing material. The latter represents calcium fluoride and calcium, of calcium fluoride and calcium oxide, or calcium fluoride and the mix of calcium and calcium oxide. Here, the ratio between titanium dioxide, aluminium powder and calcium

and/or between calcium oxide and calcium fluoride makes 1:(0.58-1.62):(0.28-1.1):(0.09-0.32). Besides, it includes reducing fusion of said slag at 1450-1750°C and separation of the alloy from said slag.

EFFECT: higher quality of the alloy and titanium extraction, better separation of the alloy from slag.

3 cl, 2 ex, 1 tbl

R U 2 5 2 2 8 7 6 C 1

R U 2 5 2 2 8 7 6 C 1

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке титаносодержащих шлаковых отходов для получения титаноалюминиевых сплавов или лигатур.

Известен способ переработки шлаков производства ферротитана, включающий добавление к жидкому или твердому шлаку извести, кварцита порошка алюминия, железной руды, ферросилиция и восстановление оксидов металлов путем плавки в электросталеплавильной печи с получением силикотитана, содержащего 17-20% Ti, 18-24% Si, 25-30% Al, <0.35% C, 0.02% S, 0.05% P, или ферросиликотитана, содержащего 20-35% Ti, 15-25% Si, 2-8% Al, и высокоглиноземистого полупродукта (Гасик М.И., Лякишев И.Л., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988, с.466-467).

Недостатками данного способа являются многостадийность, сложное аппаратное оформление процесса и невысокая комплексность использования исходного сырья.

Известен способ переработки жидкого титанистого шлака, получаемого при переработке титаномagnetитовой руды, включающий помещение его в плавильный агрегат, в котором с помощью электромагнитного поля создается вращение жидкого сплава, восстановление оксидов металлов на поверхности вращающегося жидкого сплава при температуре 1750°C с использованием в качестве металлического восстановителя алюминия или ферросилиция с получением титаносодержащего сплава и шлакового алюминиево-кремниевое расплава (Патент РФ №2206630, МПК C22B 33/00, C22B 37/00, опубл. 20.06.2003).

Недостатками известного способа являются высокая себестоимость и высокая энергоемкость процесса.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков является способ производства высокотитаносодержащей лигатуры, в котором полученный после расплавления и восстановления ильменитового концентрата шлак, содержащий оксиды титана, восстанавливают в плавильном агрегате алюминием при температуре 1600-1800°C с введением оксида кальция до его содержания 20-30% с получением высокотитаносодержащей лигатуры и шлака, содержащего оксиды алюминия и кальция, и отделяют лигатуру от шлака (Патент РФ №2250271, МПК C22C 35/00, 38/14, опубл. 20.04.2005).

Недостатками известного способа являются:

- недостаточно высокое качество получаемого сплава, обусловленное повышенным содержанием в сплаве кислорода (более 4%), азота (более 1%) и, соответственно, неметаллических включений вследствие большого сродства титана к кислороду;
- невысокое извлечение титана из оксидов в титаноалюминиевый сплав;
- проблемы разделения металлической и шлаковой фаз.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение качества сплава и извлечения титана в сплав, улучшение процесса разделения сплава и шлака.

Указанный результат достигается тем, что используют способ переработки титановых шлаков, включающий восстановительную плавку титаносодержащего шлака с алюминием и кальцийсодержащим материалом и отделение сплава от шлака, отличающийся тем, что в качестве кальцийсодержащего материала используют фторид кальция и кальций, или фторид кальция и оксид кальция, или фторид кальция и смесь кальция и оксида кальция при поддержании в шихте соотношения диоксид титана: алюминий:кальций и/или оксид кальция:фторид кальция по массе 1:(0,58-1,62):0,28-1,1):(0,09-0,32), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C. При этом в качестве оксидного титаносодержащего шлака используют титаносодержащий шлак от

производства ферротитана, плавки титаномагнетитовой руды в электро- или доменной печи.

Использование в качестве кальцийсодержащего материала фторида кальция с оксидом кальция, кальцием или их смесью позволяет селективно перевести в титаноалюминиевый сплав титан и ограничить переход в него кислорода и азота. При этом поддержание заявляемого соотношения между диоксидом титана, алюминием, кальцием и/или оксидом кальция и фторидом кальция обеспечивает, с одной стороны, максимальную степень извлечения титана в титаноалюминиевый сплав при восстановлении диоксида титана из исходного шлака и образование легкоплавкой подвижной шлаковой системы и, с другой стороны, форсирование режима процесса восстановительной плавки, уменьшение общей массы образующегося шлака и экономию шихтовых материалов и энергоресурсов. Проведение восстановительной плавки при 1450-1750°C позволяет получить в сплавах интерметаллиды  $Ti_xAl_y$ , характеризующиеся сильными внутренними химическими связями, что обеспечивает высокое содержание титана в сплаве. Получаемый вторичный оксидный полупродукт - алюмокальциевый шлак - может быть использован для последующего производства высококачественного цемента.

Поддержание соотношения титана, алюминия, фторида кальция, кальция и/или оксида кальция в шихте ниже заявляемых пределов не позволяет достичь высокого извлечения титана в титаноалюминиевый сплав. Поддержание количеств титана, алюминия, фторида кальция, кальция и/или оксида кальция в шихте выше заявляемых пределов не способствует увеличению степени извлечения в титаноалюминиевый сплав титана и приводит к уменьшению содержания в сплаве титана до 30% и излишнему переходу в этот сплав кислорода и азота.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом: готовят шихту смешением титансодержащего шлака (титансодержащий шлак от получения ферротитана, плавки титаномагнетитовой руды в электро- или доменной печи) с алюминием, кальцием и/или оксидом кальция, фторидом кальция при поддержании соотношения между ними по массе 1:(0,58-1,62):(0,28-1,1):(0,09-0,32) и ведут восстановительную плавку шихты в воздушной или нейтральной атмосфере при температурах 1450-1750°C в печах сопротивления, индукционных или дуговых электропечах, после чего отделяют титаноалюминиевый сплав от шлака.

Заявленный способ испытан в лабораторных условиях.

Пример 1. Шихту массой 150-200 г, состоящую из титансодержащего шлака производства ферротитана, состава, %: 30,0  $TiO_2$ , 0,1  $FeO$ , 51,0  $Al_2O_3$ , 10,5  $CaO$ , 4,0  $MgO$  (крупность менее 1 мм), порошка алюминия (крупность менее 0,1 мм), оксида кальция ( $CaO$ ) и фторида кальция ( $CaF_2$ ), смешивали и постепенно загружали в корундовый тигель, установленный в лабораторной печи сопротивления, и расплавляли при температурах 1450-1600°C. Соотношение масс  $TiO_2:Al:CaO:CaF_2$  варьировали в пределах 1:(0,5-1,65):(0,25-1,05):(0,08-0,35). После проплавления шихты расплав выдерживали 10-20 минут при температурах 1400-1800°C и затем вместе с тиглем извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Общая продолжительность процесса не превышала 30 мин.

Результаты опытов по получению титаноалюминиевого сплава приведены в таблице. При отношении алюминия к количеству диоксида титана в шихте менее 0,58 не достигается степень извлечения в титаноалюминиевый сплав титана более 70% и увеличивается содержание кислорода в сплаве более 1%. Осуществление процесса с отношением алюминия к количеству диоксида титана в шихте более 1,62 не способствует увеличению степени извлечения в титаноалюминиевый сплав титана и приводит к

уменьшению содержания в сплаве титана - менее 30%.

Данные таблицы свидетельствуют, что проведение алюминотермической плавки с получением титаноалюминиевого сплава, содержащего более 30% Ti, в контролируемых температурных условиях при 1450-1750°C и отношении масс  $TiO_2:Al:CaO:CaF_2$  в пределах

1:(0,58-1,62):(0,28-1,1):(0,09-0,32) обеспечивает (при сопоставимой с прототипом интенсивности процесса) повышение степени извлечения титана в целевые продукты - титаноалюминиевые сплавы (в сравнении с прототипом в 1,2-1,6 раза), повышение качества этих сплавов и получение вторичного оксидного полупродукта - алюмокальциевого шлака, пригодного для последующего производства высококачественного цемента. Содержание кислорода в титаноалюминиевых сплавах заметно ниже, чем по способу-прототипу. При этом обеспечивается также низкое содержание в сплавах Ti-Al азота, что важно для качества сплава, так в этом случае практически исключается образование нитридных включений. В указанных условиях извлечение в титаноалюминиевый сплав Ti составило 91,2-99,1%. Содержание кислорода в сплавах равнялось 0,1-0,9%, а азота - 0,06-0,09%.

Пример 2. Шихту массой 1 кг, состоящую из титанового шлака производства ферротитана, состава, %: 18.3  $TiO_2$ , 8.6 FeO, 62.0  $Al_2O_3$ , 11.2 CaO, 4.0  $SiO_2$ , порошка алюминия (крупность менее 0,1 мм), гранул кальция крупностью 0,1-0,2 мм и фторида кальция, смешивали в соотношении масс  $TiO_2:Al:Ca:CaF_2$  как 1:0,65:0,5:0,15 и постепенно загружали в корундовый тигель, установленный в индукционной электропечи, и, расплавляли в течение 30-40 минут. Температура шлаковой ванны составляла 1600-1700°C. По окончании плавления шихты расплав выдерживали в течение 15-20 минут, затем сливали в изложницу, охлаждали и проводили разделение продуктов плавки. Общая продолжительность процесса плавки не превышала 40 мин. В результате получили сплав, содержащий, %: 32,1% Ti и 0,2% кислорода, 0,08% азота. Извлечение в сплав Ti составило 95,8%.

Показатели плавов в печи сопротивления										
Температу- ра, °C	Состав шихты, масс.%				TiO <sub>2</sub> :Al:CaO:CaF <sub>2</sub>	Разделение металла и шлака	Содержание титана и кисло- рода в титаноалюминиевом сплаве, масс.%			Извлечение Ti в сплав, %
	TiO <sub>2</sub>	Al	CaO	CaF <sub>2</sub>			Ti	O	N	
Прототип										
1800	27.1	12.2	11.1	-	1:0.45:0.41	Не очень хо- рошее	40.1	4.2	1.6	65.0
Предлагаемый способ										
1800	25.3	14.7	11.6	3.8	1:0.58:0.46:0.15	Хорошее	36.5	2.1	0.20	68.1
1750	26.4	13.2	12.1	4.0	1:0.50:0.46:0.15	Не очень хо- рошее	38.4	2.0	0.25	67.2
1750	25.8	15.0	6.5	2.1	1:0.58:0.25:0.08	Плохое	37.5	1.8	0.18	68.4
1750	25.4	14.8	7.1	2.9	1:0.58:0.28:0.09	Хорошее	36.5	0.9	0.08	97.8
1700	20.9	17.3	9.6	3.1	1:0.83:0.46:0.15	Хорошее	34.2	0.1	0.06	99.1
1450	15.7	25.4	17.3	5.0	1:1.62:1.1:0.32	Хорошее	31.3	0.2	0.09	91.2
1450	14.3	23.6	15.7	4.6	1:1.65:1.1:0.32	Не очень хо- рошее	29.2	0.3	0.12	84.5
1450	14.5	23.2	16.7	5.0	1:1.60:1.15:0.35	Плохое	26.5	1.2	0.15	67.4
1400	16.2	24.3	7.5	2.4	1:1.50:0.46:0.15	Плохое	27.6	1.5	0.23	58.6

Пример 3. Шихту (1,5 кг), состоящую из титансодержащего шлака доменного производства состава, масс. %: 17.9  $TiO_2$ , 0.6 Fe, 0.4 Mn, 15.4  $Al_2O_3$ , 15.2 CaO, 38.6  $SiO_2$  (крупность менее 2 мм), алюминиевой крупки (0,1-3,0 мм), гранул кальция крупностью 0,1-0,2 мм, оксида кальция и плавикового шпата ( $CaF_2$ ), смешивали в соотношении

TiO<sub>2</sub>:Al:(Ca+CaO):CaF<sub>2</sub> 1:0,7:(0,1+0,9):0,15 и расплавляли в двухэлектродной электропечи с магнезитовой футеровкой в течение 30-40 минут. Температура шлаковой ванны составляла 1500-1600°C. По окончании плавления шихты расплав выдерживали в течение 15-20 минут, затем сливали в изложницу, охлаждали и проводили разделение

5 продуктов плавки. Общая продолжительность процесса плавки не превышала 60 мин. В результате получили сплав, содержащий, %: 36,7% Ti и 0,1% кислорода, 0,06-0,12% азота. Извлечение в сплав Ti составило 93,8%.

Предложенный способ позволяет повысить качество получаемого титаноалюминиевого сплава при высокой степени извлечения титана из

10 титансодержащего шлака и улучшении разделения сплава и шлака за счет образования легкоплавкой подвижной шлаковой системы.

#### Формула изобретения

1. Способ переработки титановых шлаков, включающий восстановительную плавку

15 титансодержащего шлака с алюминием и кальцийсодержащим материалом и отделение сплава от шлака, отличающийся тем, что в качестве кальцийсодержащего материала используют фторид кальция и кальций, или фторид кальция и оксид кальция, или фторид

кальция и смесь кальция и оксида кальция при поддержании в шихте соотношения диоксид титана:алюминий:кальций и/или оксид кальция:фторид кальция по массе 1:

20 (0,58-1,62):(0,28-1,1):(0,09-0,32), а восстановительную плавку ведут при температуре 1450-1750°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве титансодержащего шлака используют шлак от производства ферротитана.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве титансодержащего шлака

25 используют шлак от плавки титаномagnetитовой руды в электро- или доменной печи.

30

35

40

45



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 522 876** <sup>(13)</sup> **C1**

Опубликовано на CD-ROM: **MIMOSA XRBI 2014/20** **XRBI201420**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

**(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**ММ4А** Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **04.12.2015**

Дата публикации: **20.07.2016**

---

RU 2 522 876 C 1

RU 2 522 876 C 1